



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 41 10 695 A 1

⑤① Int. Cl.⁵:
C 22 C 38/18

⑳ Aktenzeichen: P 41 10 695.4
㉔ Anmeldetag: 3. 4. 91
㉕ Offenlegungstag: 8. 10. 92

DE 41 10 695 A 1

⑦① Anmelder:
Thyssen Schweißtechnik GmbH, 4700 Hamm, DE

⑦④ Vertreter:
Cohausz, W., Dipl.-Ing.; Knauf, R., Dipl.-Ing.;
Cohausz, H., Dipl.-Ing.; Werner, D., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Redies, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Schippan, R., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anwälte, 4000
Düsseldorf

⑦② Erfinder:
Gillesen, Christoph, Dr.; Ladwein, Thomas, Dr., 4150
Krefeld, DE; Lunebach, Detlev, Dr., 4100 Duisburg,
DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Stahl

⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen Stahl, der aus (Massengehalte
in %)
höchstens 0,04% C,
höchstens 1,0% Si,
2,0 bis 8,9% Mn,
4,0 bis 9,0% Mo,
15,0 bis 30,0% Ni,
20,0 bis 30,0% Cr,
0,31 bis 0,8% N,
höchstens 0,01% Ti,
höchstens 0,0050% B,
höchstens 0,040% P,
höchstens 0,030% S,
0 bis 2,0% Cu,
0 bis 1,0% V,
0 bis 1,0% W,
0 bis 1,0% Nb,
Rest Eisen
besteht.

DE 41 10 695 A 1

Rest Available Copy

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Stahl, insbesondere als Zusatzwerkstoff zum Schweißen hochkorrosionsbeständiger austenitischer Stähle.

- 5 Für chloridhaltige Medien ausgesetzte Teile, die ausgezeichnete Lochfraßbeständigkeit und Beständigkeit gegen abtragende Korrosion in oxidierenden Säuren haben müssen, haben sich Werkstoffe mit einer hohen Wirksumme (Pitting Resistance Equivalent, PRE) $PRE = \% Cr + 3,3 \times \% Mo + 30 \times \% N > 45$, die eine kritische Lochfraßtemperatur (Critical Pitting Temperature, CPT), ermittelt in 6% FeCl₃ von mehr als 80°C aufweisen, bewährt, z. B. der Stahl 1.4565 mit 24% Cr; 17% Ni, 4,5% Mo, 6% Mn und 0,4% N. Es ist Stand der Technik die austenitischen Stähle, die hoch beständig gegen Loch- und Spaltkorrosion sind, mit hochmolybdänhaltigen Zusatzwerkstoffen auf Nickelbasis (z. B. SG—NiCr 20 Mo 15, 24839 oder SG—NiCr 21 Mo 9 Nb, 24831) zu verschweißen. Durch die hohen Mo-Gehalte soll die aufgrund des Gußgefüges geringere Beständigkeit der Schweißnaht kompensiert werden. Artgleiche Schweißzusatzwerkstoffe auf Eisenbasis werden nicht verwendet, da die mit ihnen hergestellten Schweißnähte nur eine sehr geringe Lochkorrosionsbeständigkeit aufweisen (Liljas, M.; B. Holmberg; A. Ulander: Stainless Steels '84, Seiten 323 bis 329, The Institute of Metals, London 1985).

- 10 Für den Einsatz in Lochfraß auslösenden Medien, z. B. in Rauchgas-Entschwefelungsanlagen oder Offshore-Anlagen, steht mit (SG—NiCr 20 Mo 15 bzw. E—NiCr 19 Mo 15) ein Schweißzusatzwerkstoff zur Verfügung, mit dem an Stählen des obengenannten Typs Schweißverbindungen hergestellt werden können, welche nahezu die gleiche hohe Lochfraßbeständigkeit aufweisen wie der ungeschweißte Grundwerkstoff. In oxidierenden Säuren dagegen werden mit diesem Zusatz hergestellte Nähte durch örtlichen Abtrag angegriffen. Hier ist die Verwendung eines Schweißzusatzes vom Typ SG—NiCr 29 Mo, 24656 von Vorteil. Damit stehen für beide Beanspruchungsarten geeignete Schweißzusatzwerkstoffe zur Verfügung.

- 25 Unter komplexen, sowohl Lochfraß auslösenden als auch oxidierenden Bedingungen werden die gegen Lochfraß beständigen Schweißzusatzwerkstoffe mit ca. 20% Cr durch gleichförmigen Abtrag und die gegen oxidierende Säuren beständigeren höher chromhaltigen Legierungen durch Lochfraß und Spaltkorrosion angegriffen. Es besteht daher ein Bedarf für einen beiden Beanspruchungen genügenden und daher universell einsetzbaren Schweißzusatz.

- 30 Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß ein austenitischer Stahl mit folgender Zusammensetzung (Massengehalt in %) vorgeschlagen:

- höchstens 0,04% C,
höchstens 1,0% Si,
2,0 bis 8,9% Mn,
35 4,0 bis 9,0% Mo,
15,0 bis 30,0% Ni,
20,0 bis 30,0% Cr,
0,31 bis 0,8% N,
höchstens 0,01% Ti,
40 höchstens 0,0050% B,
höchstens 0,040% P,
höchstens 0,030% S,
0 bis 2,0% Cu,
0 bis 1,0% V,
45 0 bis 1,0% W,
0 bis 1,0% Nb,
Rest Eisen.

Vorteilhafte Zusammensetzungen sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

- 50 Mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung steht zum ersten Mal ein Schweißzusatzwerkstoff auf Eisenbasis zur Verfügung, mit dem an hochlegierten Stählen Schweißverbindungen herzustellen sind, deren Loch- und Spaltkorrosionsbeständigkeit der des ungeschweißten Grundwerkstoffes entspricht. Von besonderer Bedeutung für die Loch- und Spaltkorrosionsbeständigkeit der mit dem erfindungsgemäßen Zusatzwerkstoff hergestellten Nähte ist der hohe Stickstoffgehalt, der jedoch nur wirksam sein kann, wenn er auch im niedergeschmolzenen Schweißgut interstitiell gelöst vorliegt. Durch eine ausgewogene Legierungszusammensetzung wurde erreicht, daß die Stickstofflöslichkeit des durch Aufmischung erzeugten Schweißgutes so hoch ist, daß keine nennenswerte Ausgasung von Stickstoff erfolgt und keine Poren gebildet werden. Im übrigen war die Legierung so einzustellen, daß ein vollaustenitisches Gefüge und eine Wirksumme $PRE > 52$ erreicht werden.

- 60 Zur Legierungszusammensetzung im einzelnen: Die Beschränkung des Kohlenstoffgehalts auf höchstens 0,04% dient der Vermeidung der Carbidbildung, welche insbesondere die interkristalline Korrosion begünstigt. Die Begrenzung des Siliziumgehalts auf höchstens 1% dient der Sicherung der Korrosionsbeständigkeit.

Die Festlegung des Mangangehalts auf 2,0 bis 8,9% wurde im Hinblick auf die Löslichkeit von Stickstoff vorgesehen. Je höher der Stickstoffgehalt des Stahls ist, desto höher wird in dem angegebenen Bereich der Mangangehalt festzulegen sein.

- 65 Molybdän in Mengen von 4 bis 9% dient der Sicherung der Korrosionsbeständigkeit, insbesondere der Beständigkeit gegen Loch- und Spaltkorrosion.

Nickel in Mengen von 15 bis 30% ist erforderlich, um den Stahl vollaustenitisch zu machen.

Phosphor und Schwefel sind zu begrenzen, da sie die Verformbarkeit und die Korrosionsbeständigkeit negativ

beeinflussen und die Heißrißgefahr beim Schweißen erhöhen.

Zugaben von Bor dienen der Verbesserung der Warmverformbarkeit. Der Borgehalt ist zu begrenzen, da bei zu hoher Borkonzentration schädliche Boride gebildet werden.

Chrom ist mit 20 bis 30% erforderlich, um die Korrosionsbeständigkeit und insbesondere die Beständigkeit gegen Loch- und Spaltkorrosion zu gewährleisten.

Ein Gehalt an Stickstoff im Bereich von 0,31 bis 0,8% sichert Dehngrenzenwerte von mindestens 370 N/mm² und eine hohe Beständigkeit gegen Loch- und Spaltkorrosion. Darüber hinaus verzögert Stickstoff die Ausscheidung von intermetallischen Phasen und Carbiden, die wie schon erwähnt, einen ungünstigen Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit haben.

Ein Gehalt von max. 0,01% Titan wird festgelegt, um die Bildung von Titanitrid zu verhindern, denn Stickstoff soll in gelöster Form im Stahl enthalten sein, um die erwähnten Wirkungen ausüben zu können.

Günstigste Eigenschaften wurden bei einem Molybdängehalt im Bereich von 5 bis 6% und einem Stickstoffgehalt im Bereich von 0,4 bis 0,6% ermittelt.

Zugaben von Vanadium und Niob wirken festigkeitserhöhend und lassen Werte von über 370 H/mm² erreichen. Da diese Elemente Nitride bilden, die die Korrosionsbeständigkeit beeinträchtigen können, sind ihre Gehalte zu begrenzen. Kupfer erhöht in Mengen bis 2% die Beständigkeit in reduzierenden Säuren. Ein Wolframgehalt bis 1,0% dient der weiteren Verbesserung der Beständigkeit gegen Lochkorrosion.

Der erfindungsgemäße Stahl als Schweißzusatzwerkstoff erfüllt die gestellten Forderungen nach ausreichender Korrosionsbeständigkeit, insbesondere Beständigkeit gegen Loch- und Spaltkorrosion wie anhand der folgenden Beispiele nachgewiesen wird.

Die Versuchswerkstoffe hatten die Zusammensetzungen gemäß Tafel 1. Mit Stäben von 4 mm Durchmesser wurden am Werkstoff Nr. 1.4565 WIG (Wolfram-Inert-Gas)-Auftragschweißungen in Nuten durchgeführt. Diese Proben wurden folgenden Tests unterzogen:

- Ermittlung der kritischen Lochfraßtemperatur in 6%iger FeCl₃- bzw. 3%iger NaCl-Lösung bei 950 mV_H,
- Huey-Test,
- Streicher-Test,
- Test unter simulierten Bleichstufenbedingungen.

Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tafel 2 dargestellt. Die mit den erfindungsgemäßen Zusatzwerkstoffen geschweißten Proben weisen kritische Lochfraßtemperaturen in 6% FeCl₃ und in 3% NaCl, potentiostatisch bei 950 mV_H, zwischen 65 und 85°C auf. Diese Werte liegen erheblich höher als die bisher an mit Eisenbasis-Schweißzusätzen hergestellten Verbindungen ermittelten. Die kritischen Lochfraßtemperaturen der Schweißproben, die mit Versuchswerkstoffen hergestellt wurden, deren Wirksumme 54 bis 56 beträgt, liegen im wesentlichen ebenso hoch wie die des Grundwerkstoffs. Im Huey-Test sind die Abtragsraten der mit den erfindungsgemäßen Zusätzen geschweißten Proben nur unwesentlich höher als die des ungeschweißten Grundwerkstoffs und unterschreiten deutlich die Werte der mit der hoch molybdänhaltigen Nickel-Basislegierung NiCr 20 Mo 15 hergestellten Schweißproben. Im Streicher-Test wurden ähnliche Ergebnisse erreicht.

Zur Ermittlung der Beständigkeit unter Bleichstufenbedingungen, wie sie bei der Zellstoff- und Papierherstellung vorliegen, wurden an den mit den Versuchswerkstoffen I und III geschweißten Proben Labortests unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

70°C, 600 ppm Cl; Versuchsdauer 26 h; potentiostatischer Halteversuch bei 700 und 900 mV_{SCE} (SCE = Saturated Calomel Electrode).

Mit diesen Versuchsparametern lassen sich die tatsächlichen Bedingungen von D-Stage Bleichstufen simulieren.

Die mit den Schweißzusätzen I und III geschweißten Testproben zeigten weder Lochfraß noch allgemeine Korrosion. Demgegenüber zeigten Proben, die mit Schweißzusatzwerkstoffen auf Nickelbasis mit 9% Mo (SG-NiCr 21 Mo 9 Nb, E-NiCr 20 Mo 9 Nb) und mit 15% Mo (SG-NiCr 20 Mo 15, E-NiCr 19 Mo 15) geschweißt worden waren, einen Korrosionsangriff, der als räumlich beschränkte allgemeine Korrosion charakterisiert werden konnte. Mit SG-NiCr 29 Mo geschweißte Proben wurden durch Lochkorrosion angegriffen. Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, daß die Korrosionsbeständigkeit der mit den erfindungsgemäßen Stählen hergestellten Schweißraupen in allen durchgeführten Tests im wesentlichen der des Grundwerkstoffes entspricht.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Schweißzusatzwerkstoffes liegen in der Kombination der Beständigkeit gegen Lochfraß und Spaltkorrosion auslösende chloridhaltige Medien ebenso wie gegen oxidierende Säuren, die allgemeinen Abtrag verursachen, speziell auch gegen oxidierende Medien mit hohem Chloridgehalt. Diese Eigenschaftskombination weist kein bekannter Schweißzusatzwerkstoff auf. Somit steht zum ersten Mal ein Schweißzusatz zur Verfügung, der unter diesen komplexen Korrosionsbeanspruchungen beständig ist. Ein weiterer Vorteil sind die geringeren Werkstoffkosten des erfindungsgemäßen Schweißzusatzwerkstoffes auf Eisenbasis gegenüber den sonst gebräuchlichen Nickelbasislegierungen.

Neben Werkstoff-Nr. 1.4565 sind auch andere hoch korrosionsbeständige Sonderedelstähle mit Wirksummen von mehr als 35 wie z. B. 1.4529, UNS S 31254, 1.4539, UNS N 08367, 1.4563, 1.4439, 1.4462 mit einem solchen Zusatz zu verschweißen. Interessante Anwendungsgebiete sind D-Stage Bleichstufen in der Papier- und Zellstoff-Industrie, Waschtürme und Reingaskanäle in Rauchgasentschwefelungsanlagen, Offshore-Anlagen und alle chemischen Prozeßanlagen, in denen hochkorrosionsbeständige Stähle wie die oben genannten eingesetzt werden.

Tafel I

Nr.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	W	Cu	N	Wirksumme
I	0,020	0,12	7,27	0,005	0,004	26,14	5,61	26,04	-	-	0,03	0,40	56,65
III	0,010	0,04	5,91	0,006	0,007	24,95	6,13	26,45	-	-	0,85	0,30	54,18
IVa	0,020	0,15	2,77	0,009	0,007	24,93	4,78	16,91	-	-	-	0,29	49,40
IVb	0,029	0,16	3,11	0,011	0,007	26,20	4,96	17,94	-	-	-	0,37	53,67
V	0,019	0,19	2,82	-	-	26,00	4,97	17,95	-	-	0,71	0,34	52,60
VIa	0,018	0,17	3,89	0,011	0,006	25,63	4,81	19,49	-	-	-	0,34	51,70
VIb	0,025	0,19	3,89	0,014	0,006	26,20	5,07	20,12	-	-	-	0,35	53,43
VII	0,018	0,20	3,81	0,013	0,006	26,10	4,96	19,10	-	-	0,71	0,40	54,47
2.4839*)	≤0,01	≤0,3	≤1,0	≤0,020	≤0,010	20,0	15,0	Rest (≤1,5 Fe)					≈69,5
2.4656*)	≤0,02	≤0,5	1-3	≤0,010	≤0,005	27-31	2,5-4,0	35-40					≈39

*) Nickelbasis-Vergleichswerkstoffe

Tafel 2

Probe Nr.	Krit. Lochfraßtemperatur		Abtragsrate Huey-Test g/m ² h	Streicher-Test g/m ² h
	FeCl ₃ °C	NaCl °C		
1.4565	85	85	0,07	0,16
I	85	80	0,12	0,24
III	85	80	0,12	0,27
IVa	75	65	0,09	0,17
IVb	85	80	0,09	0,15
V	75	70	0,09	0,17
VIa	75	70	0,09	0,20
VIb	75	70	0,09	0,14
VII	80	70	0,08	0,15
2.4839*)	85	85	0,32	0,28
2.4656*)	55	55	0,09	0,17

*) Nickelbasis-Vergleichswerkstoffe (s. Tafel 1).

Patentansprüche

1. Stahl, der aus (Massengehalte in %)

höchstens 0,04% C,
höchstens 1,0% Si,
2,0 bis 8,9% Mn,
4,0 bis 9,0% Mo,
15,0 bis 30,0% Ni,
20,0 bis 30,0% Cr,
0,31 bis 0,8% N,
höchstens 0,01% Ti,
höchstens 0,0050% B,
höchstens 0,040% P,
höchstens 0,030% S,
0 bis 2,0% Cu,
0 bis 1,0% V,
0 bis 1,0% W,
0 bis 1,0% Nb,
Rest Eisen

besteht.

2. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Molybdängehalt auf 4,5 bis 6% begrenzt ist und der Stickstoffgehalt 0,4 bis 0,6% beträgt.

3. Stahl nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirksumme (% Cr) + 3,3 (% Mo) + 30 (% N) > 52 ist.

4. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Schweißzusatzwerkstoff dessen reines Schweißgut eine Dehngrenze von mehr als 370 N/mm² und eine Härte von mehr als 200 HV10 aufweist.

5. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als vollaustenitischer Schweißzusatzwerkstoff zur Erzeugung von gegen Loch- und Spaltkorrosion und/oder den Angriff oxidierender Medien beständigen Verschweißungen korrosionsbeständiger Stähle.

6. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als vollaustenitischer Schweißzusatzwerkstoff zur Herstellung von korrosionsbeständigen Auftragschweißungen.

7. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Zusatzwerkstoff zum Verschweißen korrosionsbeständiger Stähle mit einer Wirksumme % Cr + 3,3% Mo + 30 × % N ≥ 35.

8. Verwendung eines Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Schweißzusatzwerkstoff für die Herstellung von Bauteilen für Bleichstufen in der Papier- und Zellstoffherstellung.

9. Verwendung eines Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 7, als Schweißzusatz für die Herstellung von Bauteilen für die Förderung, den Transport und die Lagerung von Öl oder Gas.

10. Verwendung eines Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Schweißzusatzwerkstoff für die Herstellung von Bauteilen für Rauchgasentschwefelungsanlagen.

11. Verwendung eines Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Schweißzusatz für die Herstellung von Bauteilen und Einrichtungen für den Einsatz in Seewasser oder Seewasser enthaltenden Medien.

12. Verwendung eines Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 7 für Anlagen und Einrichtungen zum Sammeln, Transportieren, Lagern und Behandeln von Abwasser und kontaminierten Schlämmen.

13. Verwendung eines Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 7 für Bauteile, die Korrosionsbeanspruchungen ausgesetzt sind, die durch hohe Chloridgehalte und/oder oxidierende Bedingungen charakterisiert sind.

— Leerseite —

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.